

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222373

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 07-024158

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.02.1995

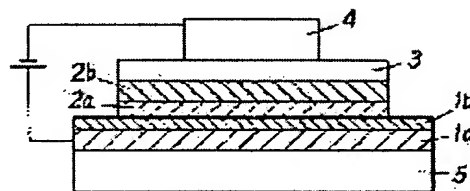
(72)Inventor : HARA SHINTARO  
GYOTOKU AKIRA  
IWANAGA HIDEAKI

## (54) ORGANIC THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an organic thin-film electroluminescent element of excellent emission efficiency by lowering an emission starting threshold voltage, and enhancing current-density-to-brightness characteristic.

CONSTITUTION: This organic thin-film electroluminescent element has an anode, positive hole transport layers 2a, 2b each made from an organic compound, an emitter layer 3 made from an organic compound, and a cathode, all of which are stacked on a substrate in that order. The positive hole transport layers 2a, 2b are formed by a stacked structure of two or more layers of the organic compound having hole transport ability, and the ionization potential of the organic compound layer of either of the positive hole transport layers 2a, 2b that is in contact with the anode is smaller than the work function of the anode in contact with the positive hole transport layers 2a, 2b. Either of the stacked positive hole transport layers 2a, 2b that is in contact with the emitter layer 3 has a greater positive hole mobility than the other positive hole transport layer 2a or 2b.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3427539

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222373

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/22

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/22

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-24158

(22) 出願日 平成7年(1995)2月13日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 原 慎太郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

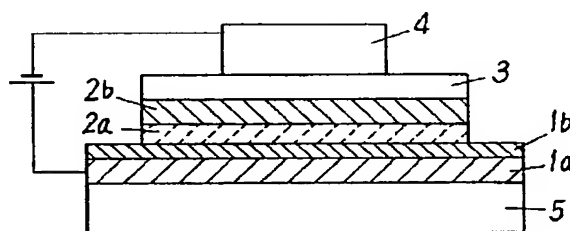
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、発光開始閾値電圧の低下及び電流密度対発光輝度特性の向上を図り、発光効率の優れた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【構成】 基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層 2 a、2 b と、有機化合物からなる発光層 3 と、陰極と、を有する有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子であって、正孔輸送層 2 a、2 b が正孔輸送能を有する 2 層以上の有機化合物の積層構造からなり、正孔輸送層 2 a、2 b の中で陽極と接する有機化合物層のイオン化ポテンシャルが、正孔輸送層 2 a、2 b と接する陽極の仕事関数よりも小さい、又は、積層構造を有する正孔輸送層 2 a、2 b の中で発光層 3 と接する正孔輸送層 2 a、2 b の正孔移動度が他の正孔輸送層 2 a、2 b より大きい構成からなる。



1 a, 1 b 陽極層

3 発光層

5 ガラス基板

2 a, 2 b 正孔輸送層

4 陰極層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔輸送層が正孔輸送能を有する2層以上の有機化合物の積層構造からなり、前記正孔輸送層の中で前記陽極と接する有機化合物層のイオン化ポテンシャルが、前記有機化合物層と接する前記陽極の仕事関数よりも小さいことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】積層構造を有する前記正孔輸送層の中で前記発光層と接する前記正孔輸送層の正孔移動度が他の前記正孔輸送層よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記陽極が2層以上の電極層の積層構造からなり、前記電極層の中で前記正孔輸送層と接する前記電極層の仕事関数が他の前記電極層よりも大きいことを特徴とする請求項1又は2に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記正孔輸送層と接する前記電極層として、1～30nmの膜厚のカーボン膜を用いたことを特徴とする請求項3に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶ディスプレイのバックライト、表示、光通信の光源などに用いられる電界発光素子である有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、固体、固体蛍光性物質の電界発光（エレクトロルミネッセンス：EL）を利用した発光素子が広く利用されている。現在、無機系材料を発光体として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等へ応用されている。しかしながら、無機エレクトロルミネッセンス素子は発光させるために100～200Vの高電圧が必要とされることや無機材料であるために色の三原色の1つである青色発光を行うことが困難であるために、カラー化することに限界がある。

【0003】一方、有機系材料を用いた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関しても古くから研究が行われてきたが、無機系に比べて発光効率等の性能が著しく劣っていたため、本格的な実用化には至っていなかった。しかし、1987年にTangらにより提案された有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子（C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Lett., 51 (1987) 913）は、有機化合物層を正孔輸送層と発光層の2層に分けた積層構造とし、発光層に効率よく正孔と電子を輸送することにより、直

流で作動し10V以下の低電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度発光を実現した。以後、陽極／正孔輸送層／発光層／陰極からなる構成の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の研究が盛んに行われている。有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は有機材料を発光層に用いているため、発光材料や層構造を変化させることにより、無機系では難しかった青色発光を含む種々の発光波長を比較的簡単に得られる等の特徴を有する。そのため実用化に向けて、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の高性能化や高効率化を図るために種々のアプローチが行われており、より正孔輸送能の高い正孔輸送層や量子効率の高い発光層など各層に求められる有機材料の物性を高めるための材料の開発が行われている。ここで、積層型の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は注入型のエレクトロルミネッセンス素子であり、その動作原理は無機半導体における発光ダイオードやレーザーに対応する。そのため、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子を効率よく発光層に到達させ、再結合させることが素子の高効率化のために求められる。

【0004】以下に従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子について説明する。図5は従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。1は透明電極よりなる陽極層であり、ITO（インジウム、チン、オキサイド）等がスパッタリング又はEB蒸着等により薄膜形成される。2は正孔輸送能を有する正孔輸送層で、有機化合物から形成される。3は可視領域に蛍光を有する成膜性が良い蛍光体からなる発光層で、注入された正孔と電子の再結合が行われて発光する。4は陰極層で、電子を発光層3に注入する。5は陽極層1／正孔輸送層2／発光層3／陰極層4を積層する下地基板となる透明なガラス基板である。正孔輸送層2から陰極層4までは、一般的にガラス基板5上に抵抗加熱蒸着法やEB加熱蒸着法等の真空薄膜形成技術を用いて形成される。正孔輸送層2としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（以下TPDと称す）、発光層3としては、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以下Alqと称す）、陰極層4としては、MgとAgを10:1の比率で共蒸着したMgAg電極が用いられる。

【0005】以上のように構成された従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、以下その動作原理について説明する。図6は、図5のITO/TPD/Alq/MgAgの積層構造を有する従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーダイアグラムである。動作原理は、陽極層1から注入された正孔と陰極層4から注入された電子が効率よく発光層3に到達し、この発光層3において、正孔と電子が再結合し、そのときの放出エネルギーにより発光する。発光効率を高めるためには、いかに効率よく正孔及び電子を発光層3

に到達させるかが重要である。

【0006】現在、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の正孔と電子の移動については各構成層のバンド構造を示すエネルギーダイアグラムを用いることにより説明されている。有機分子では、電子軌道準位が存在し、そのうち電子で満たされた最高の準位 (highest occupied molecular orbital: 以下HOMOと称す)、空の最低の準位 (lowest occupied molecular orbital: 以下LUMOと称す) があり真空準位からHOMO、LUMOまでのエネルギーをそれぞれイオン化ポテンシャル、電子親和力としこの値を基本としてエネルギーダイアグラムを構成する。正孔は陽極層1の荷電子帯の表面のエネルギー準位から正孔輸送層2のHOMO準位までの障壁を越えて移動し、さらに正孔輸送層2から発光層3までお互いのHOMO準位の障壁の差を越えて移動する。陽極層1の場合、価電子帯の最表面の準位はフェルミ準位と一致し、真空準位までのエネルギー差は仕事関数の値となる。従って、陽極層1と正孔輸送層2のエネルギー障壁の差は陽極層1の仕事関数と正孔輸送層2のイオン化ポテンシャルの差であり、正孔輸送層2と発光層3のエネルギー障壁の差はお互いのイオン化ポテンシャルの差となる。これに対して、電子の移動は、陰極層4の伝導帯の表面準位から発光層3のLUMOまでの準位までのエネルギー障壁の差を超えて発光層3に注入される。従って、電子は陰極層4の仕事関数と、発光層3の電子親和力の障壁の差を越えて発光層3に注入されることになる。このようにして、発光層3に注入された電子と正孔は発光層3内を移動し、再結合するときに発光を起こす。効率良く再結合を起こすためには正孔と電子の移動時になるべくエネルギー障壁の少ない積層構成が望まれる。

【0007】さて、実際の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子での正孔の障壁について考察する場合、陽極層1と正孔輸送層2の仕事関数、イオン化ポテンシャルの値を測定することが必要である。この測定は理研計器(株)製の大気中紫外光表面分析装置(AC-1)を用いた。測定値は同一物質でも表面の状態(洗浄方法、処理方法)や蒸着法での成膜条件等により多少変わることがある。文献値においても多少の相違が見られるが、引用値は、今回実際に有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を作製するのと同じ条件において測定されたものによる。

【0008】図6のITO/TPD/Alq/MgAgにより構成された従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーダイアグラムにおいて、ITOの仕事関数、TPD、Alqのイオン化ポテンシャルはそれぞれ、4.6 eV, 5.4 eV, 5.6 eVである。ここで、正孔の注入に対する各層間において、陽極層1であるITOと正孔輸送層2のTPDのエネルギー障壁の差は0.8 eVであり、正孔輸送層2のTPDと発光

層3であるAlqのエネルギー障壁の差は0.2 eVとなっている。電子の注入においては、発光層3であるAlqの電子親和力(直接、真空準位からの値が求めにくいため、Alqのイオン化ポテンシャルの値に光学的な波長の吸収端から見積もったバンドギャップの値を差し引いて求めた値)と陰極層4であるMgAgの仕事関数の差がエネルギー障壁となっている。通常は、金属電極の仕事関数が高いためLi, NaやCa等の仕事関数の低い金属電極が用いられる場合がある。有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の高効率化のためには、構成する各層間のエネルギー障壁の差が小さいことが求められる。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の従来の構成では、発光領域への高密度のキャリア注入を行うために、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を構成する各層間のエネルギー障壁が大きく、また、陽極であるITOと正孔輸送層との密着性が悪いという問題点を有していた。特に、エネルギー障壁が大きいことに関しては、各層間の仕事関数、イオン化ポテンシャルの値の差に起因する正孔のスムーズな移動の妨げがあり、また、正孔輸送層とその下地である無機層からなる陽極との密着性の欠如に関しては、密着性の欠如による各層の良好な接触が得られないための空間的な電荷移動の損失がある。実際、正孔輸送層を構成する有機蒸着膜は陽極を構成するITO等の下地の影響を受けやすい。すなわち、ITOと正孔輸送層の間にはエネルギーダイアグラム上では見られるエネルギー障壁の他に界面の密着性欠如による障壁があり、その影響で素子の抵抗が大きくなり、正孔移動の大きな障害となっていた。そのため、正孔の注入効率が大きく低下して、発光開始閾値電圧が高いという問題点を有していた。また、正孔輸送層を構成する有機化合物層の正孔移動度も有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の高効率化に重要で、正孔輸送層の構成によっては、正孔の移動効率が悪いという問題点を有していた。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、各層間のエネルギー障壁を小さくし、また、複数の正孔輸送層の中で発光層と接する正孔輸送層の移動度を最も高くすることにより、発光開始閾値電圧の低下及び電流密度対発光輝度特性の向上を図り、発光効率の優れた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の請求項1に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子であって、正孔輸送層が正孔輸送能を有する

2層以上の有機化合物の積層構造からなり、正孔輸送層の中で陽極と接する有機化合物層のイオン化ポテンシャルが、有機化合物層と接する陽極の仕事関数よりも小さい構成を有している。

【0012】本発明の請求項2に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1において、積層構造を有する正孔輸送層の中で発光層と接する正孔輸送層の正孔移動度が他の正孔輸送層よりも大きい構成を有している。

【0013】本発明の請求項3に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1又は2において、陽極が2層以上の電極層の積層構造からなり、電極層の中で正孔輸送層と接する電極層の仕事関数が他の電極層よりも大きい構成を有している。

【0014】本発明の請求項4に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、請求項3において、正孔輸送層と接する電極層として、1～30nmの膜厚のカーボン膜を用いた構成を有している。

【0015】ここで、陽極として、カーボン膜の他に、ITO、SnO:Sb、ZnO:Al等の透明電極が用いられる。正孔輸送層としては、銅フタロシアニン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンやポリフィリン系、ジアミン誘導体、ヒゾラジン誘導体等の正孔輸送能を有する材料等が用いられる。発光層としては、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムやBe, Mg等を中心金属とするキノリノール系金属錯体等が用いられる。陰極として、Al, InやMgとAgを10:1の比率で共蒸着したMgAg等の金属が用いられる。正孔輸送層から陰極までは、一般的にガラス基板上に抵抗加熱蒸着法、EB加熱蒸着法等の真空薄膜形成技術を用いて連続して形成されることが好ましい。カーボン膜の膜厚は、1～30nm、好ましくは、5～20nmに形成される。このことにより、より安定した透明で平滑な密着性のよい膜を形成することができる。

【0016】

【作用】この構成によって、正孔輸送層が2層以上の積層構造を有し、陽極と接する側の正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが陽極の仕事関数よりも小さい構成としたため、陽極から正孔輸送層へのエネルギー障壁が極めて小さくなり、陽極から正孔輸送層への正孔の移動が円滑に行われる。また、発光層と接する側の正孔輸送層の正孔移動度を最も高くしたことにより、正孔輸送層から発光層への正孔の注入が最も効率よく行われる。また、陽極を2層以上の構成とし、正孔輸送層と接する側の陽極の仕事関数を最も大きくすることにより、陽極と正孔輸送層とのエネルギー障壁の差がより小さくなるため、陽極から正孔輸送層への正孔の注入が容易となる。特に、陽極を2層構造として、ITOの薄膜の上に窒素やアル

ゴンを分圧導入してスパッタリングすることにより1～30nm程度の薄い膜で緻密で平滑な透明なカーボン膜を積層したことにより、さらに、その上に積層される正孔輸送層の密着性が著しく改善される。また、陽極とそれに接する正孔輸送層のエネルギー障壁に関しては、陽極のカーボン膜(仕事関数5.2eV)と正孔輸送層である銅フタロシアニン(イオン化ポテンシャル4.9eV)の間にはエネルギー障壁がほとんどなく効率良く正孔が注入される。このことにより、素子の低抵抗化が図れ、正孔の注入、移動が円滑かつ高効率に行われ、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の発光開始閾値電圧の低下や同一電流値における発光輝度特性の向上が実現でき、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の高性能化を図ることができる。

【0017】

【実施例】以下本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0018】図1は本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。3は発光層、4は陰極層、5はガラス基板である。これらは従来例と同様のものなので、同一の符号を付して説明を省略する。従来例と異なるのは、陽極と正孔輸送層の構成で、陽極はITOからなる第1電極層1aとカーボン膜からなる第2電極層1bの2層構造から構成され、正孔輸送層は銅フタロシアニンからなる第1正孔輸送層2aとTPDからなる第2正孔輸送層2bの2層構造から構成されている。ここで、第2電極層1bの仕事関数は第1電極層1aの仕事関数よりも大きい材料を用いた構成をしている。また、発光層3と接する第2正孔輸送層2bは第1正孔輸送層2aに対して正孔移動度の大きい材料を用いた構成をしている。また、第1正孔輸送層2aのイオン化ポテンシャルが第2電極層1bの仕事関数よりも小さい構成をしている。

【0019】以上のように構成された本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子について、以下その製造方法を説明する。まず、市販のITO付きのガラス基板5(日本板硝子製、P110E-H-PX)をパターニングするために王水によりエッチングし、ITOからなる第1電極層1aが形成される。このガラス基板5を洗剤(ユーアイ化成(株)、ホワイト7-L)が入った水溶液中で一時間超音波洗浄した後、イオン交換水中で1時間超音波洗浄を行い、更に、アセトン中で30分間超音波洗浄を行った。そのうえにカーボンをスパッタリングにより5～20nmの膜厚で第2電極層1bが形成される。スパッタリング時に窒素、アルゴン等のガスをプロセスガスとして導入することにより、透明なカーボン膜が形成される。次に、東京化成工業製のフタロシアニンブルーを用いて真空抵抗加熱蒸着法により、銅フタロシアニンを10～20nmの間の膜厚で第1正孔輸送層2aが形成される。さらに、真空抵

抗加熱蒸着装置により、TPDを40～60nmの膜厚で第2正孔輸送層2bを形成する。この正孔輸送層となる銅フタロシアニンとTPDは共に0.1～0.2nm/secの蒸着レートにより形成される。次にAlqを40～80nmの膜厚で積層し発光層3が形成される。次に、MgとAgを蒸着レート10:1の比でコントロールして共蒸着することにより、MgAg合金電極を150～300nmの膜厚で陰極層4が形成される。また、図1に示す有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の構成には示していないが、陰極の上に大気中の酸素や水分の影響を遮断するために、SiOやGeO等の無機質の酸化物等を封止膜として形成してもよい。ここで、正孔輸送層から陰極もしくは封止膜までは真空抵抗加熱蒸着法により連続して形成される。

【0020】以上のように製造された本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子は陽極と陰極の間に直流電界又は交流電界を印加することにより発光する。

【0021】図2に本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーダイアグラムを示す。図2において、陽極の仕事関数もしくは正孔輸送層、発光層のイオン化ポテンシャルの値は大気中紫外光表面分析装置(AC-1)により各層の形成条件と同じ膜を作成し、その測定値を用いた。ここで、ITOである第1電極層1aの仕事関数は4.6eV、カーボン膜である第2電極層1bの仕事関数は5.2eV、銅フタロシアニンである第1正孔輸送層2aのイオン化ポテンシャルは4.9eV、TPDである第2正孔輸送層2bのイオン化ポテンシャルは5.4eV、Alqである発光層3のイオン化ポテンシャルは5.6eVであった。

【0022】まず、陽極層においては、第1電極層1a(ITO 4.6eV)と第2電極層1b(カーボン 5.2eV)の界面におけるエネルギー障壁は0.6eVと比較的大きいが、カーボン膜がスパッタリングにより形成されているため、膜が緻密で密着性が良好であるため、第1電極層1aから第2電極層1bへの正孔の注入は容易に起こる。また、カーボン膜は窒素やアルゴンを分圧として導入してスパッタリングすることにより、5nm以下の薄い膜でも緻密で平滑な膜を形成できる。すなわち、第2電極層1bのカーボン膜は膜の緻密性、平滑性に優れるため、第1正孔輸送層2aの銅フタロシアニンとの密着性も向上する。ここで、従来例の陽極がITOだけの有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の構成では、陽極であるITOと正孔輸送層の間にはエネルギーダイアグラム上で見られるエネルギー障壁の他にITO等の下地の影響を受けた界面の密着性欠如等による障壁があり、正孔の注入効率は非常に劣っていたのに対して、本発明の一実施例による構成では、カーボン膜上に形成される正孔輸送層である有機化合物層の蒸着膜

において、陽極との密着性や平滑性の向上を図ることができる。これにより、素子の低抵抗化が図れ、空間的な電荷移動の損失を小さくでき、正孔の注入、移動の効率を著しく向上させることができる。さらに、陽極とそれに接する正孔輸送層のエネルギー障壁の問題を考えた場合、本実施例では、第2電極層1bのカーボン膜の仕事関数は5.2eV、第1正孔層2aの銅フタロシアニンのイオン化ポテンシャルは4.9eVであり、第1正孔輸送層2aのイオン化ポテンシャルが第2電極層1bの仕事関数よりも小さい構成をしている。このため、ほとんどエネルギー障壁が無く効率よく正孔が注入される。

【0023】(実験例1) 以上のようなエネルギーダイアグラムを有する本発明の一実施例におけるITO/カーボン膜/銅フタロシアニン/TPD/Alq/MgAgの構成と、比較例1として従来例であるITO/TPD/Alq/MgAgの構成、比較例2として本発明の第1実施例に対してカーボン膜のないITO/銅フタロシアニン/TPD/Alq/MgAgの構成をもつ有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に対して、印加電圧に対する発光輝度特性を比較測定した。図3にその結果を示す。

【0024】この結果から明らかなように、比較例2は比較例1に対して正孔輸送層の積層効果により発光開始電圧が8Vから6Vに低下した。さらに本発明の一実施例においては、さらに陽極と正孔輸送層の間のエネルギー障壁が改善され、発光開始閾値電圧は4Vとさらに低くなった。

【0025】この比較例1と比較例2により、ITOとTPDの間に銅フタロシアニンを挿入することによって、エネルギー障壁の差が階段状に構成され、各層間のエネルギー差が極めて小さくなっている。従って、比較例2は比較例1に対して、発光開始閾値電圧が2V低下し、各層間のエネルギー障壁が階段状に小さくなったことによる発光開始閾値電圧の低下を得ることができた。

【0026】さらに、本発明の一実施例は比較例2に対して、ITOの仕事関数が正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより一般的にかなり小さいため、正孔輸送層と接するようにカーボン膜を挿入し、陽極を2層以上の電極層の積層構造として、陽極の電極層の中で正孔輸送層と接する電極層の仕事関数が他の陽極の電極層よりも大きくすることにより、大きな仕事関数を有する陽極の電極層から正孔輸送層に正孔を効率よく注入することができた。

【0027】このように本実施例において、正孔輸送層を2層の積層構造とし、さらに、正孔輸送層と接するようにカーボン膜を挿入し、陽極を2層以上の電極層の積層構造として、陽極の電極層の中で正孔輸送層と接する電極層の仕事関数を他の陽極の電極層よりも大きくすることにより、正孔輸送層の中で陽極と接する有機化合物層のイオン化ポテンシャルが、正孔輸送層と接する陽極

の仕事関数よりも小さくなり、大きな仕事関数を有する陽極の電極層から正孔輸送層に正孔を注入することにより、陽極と正孔輸送層の正孔注入効率を向上させることができ、発光開始閾値電圧の著しい低下を得ることができた。

【0028】次に、本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層の正孔移動度について以下に説明する。本発明の一実施例において、発光層と接する正孔輸送層に正孔移動度の最も大きい材料を用いた構成をしている。正孔移動度はタイムオブフライト (T. O. F : Time Of Flight) 法により測定される。ここで、電子写真のOPC材料の評価に用いられる方法では、バインダー材の中に分散された系での測定値が得られている。正孔輸送層であるTPDは正孔移動度が最も高い材料の1つとして知られ、ビスフェノールAポリカーボネートと1:1の混合物のキャスト膜について測定された値として、移動度  $\mu_p = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  (電界  $E = 2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ) が報告されている。有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子で用いられる蒸着膜の状態ではキャリアのトラップ等が減る分、同一電界では、もう1桁ほど移動度が向上することが予想される。これに対して、銅フタロシアニンについては蒸着膜についての測定を行った結果、移動度  $\mu_p = 4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  (電界  $E = 3.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ) であった。銅フタロシアニンは蒸着膜で、しかも電界も若干大きい条件にもかかわらず、1桁ほどTPDのキャスト膜に対して、移動度が劣っていた。TPDの蒸着膜では移動度が大きく、キャリアの到達時間が短いため、観測系の精度の問題により、精密な測定ができにくいため、正確な比較はできなかった。しかし、蒸着膜同士の比較では、2桁ほど移動度が違っていることが推測される。このように、正孔移動度がかなり違う材料を有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層に用いた場合、発光輝度特性は同一の発光層を用いた場合でも差が生じている。

【0029】(実験例2) 実験例2として、正孔輸送層の正孔移動度の効果を調べるため、正孔輸送層の構成の条件として、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に流れる電流密度対発光輝度特性を測定比較した。比較例3として従来のITO/TPD/Alq/MgAgの構成による素子、比較例4としてITO/銅フタロシアニン/Alq/MgAgの構成による素子、比較例5としてITO/銅フタロシアニン/TPD/Alq/MgAgの構成による素子を用いた。この結果を図4に示す。

【0030】この結果から明らかなように、比較例3と比較例4により、正孔輸送層の材料の違いにより一定電流密度に対する輝度特性に差があることが判った。すなわち、銅フタロシアニンに対し、正孔移動度の大きなTPDは高効率な有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子が得られている。また、比較例5は正孔輸送層が銅フタ

ロシアニン/TPDの積層構造で正孔移動度の小さい銅フタロシアニンがあるにもかかわらず、TPDが発光層の隣にあることによりTPD単独で正孔輸送層を構成した有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子と同じ電流密度対発光輝度特性が得られている。すなわち、正孔輸送層の材料の違いにより一定電流密度に対する輝度特性に差があり、正孔移動度の大きなTPDは銅フタロシアニンに対して高効率の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子が得られている。このように、発光層に近接する正孔輸送層の正孔移動度が有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電流密度対発光輝度特性を左右し、その位置に最も大きな正孔移動度を有する正孔輸送層を配することにより極めて良好な電流密度対発光輝度特性を得ることができる。このように、陽極と接する正孔輸送層に正孔移動度の小さい銅フタロシアニンを用いて、陽極からの正孔輸送層への正孔の注入効率を高め、更に、発光層に接する正孔輸送層に正孔移動度の最も大きいTPDを用いることによって、正孔輸送層から発光層への正孔の注入効率を更に高めることができた。

【0031】このように本実施例において、発光層に接する正孔輸送層の正孔移動度が有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電流密度対発光輝度特性を左右し、その位置に最も大きな正孔移動度を有する正孔輸送層を配したことにより、高効率な有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を得ることができた。

#### 【0032】

【発明の効果】以上のように本発明は、陽極と接する正孔輸送層の有機化合物のイオン化ポテンシャルが、正孔輸送層と接する陽極の仕事関数よりも小さくしたことにより、陽極と正孔輸送層の界面のエネルギー障壁が低下し、正孔輸送層、さらに発光層への正孔の注入が効率よく行われ、発光開始閾値電圧の低下や電流密度に対する発光輝度特性が向上するため、高効率である優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。特に、正孔輸送層と接する陽極にカーボン膜を用いることにより、界面の平滑性及び密着性が向上し、接触抵抗を低下させ、正孔注入効率を高くすることができ、より発光輝度の高い優れた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。また、発光層に近接する正孔輸送層に正孔移動度の最も高い有機化合物層を配することにより発光層への正孔の注入が効率よく行われるため、高効率である優れた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図

【図2】本発明の一実施例における有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーダイヤグラム

【図3】本発明の一実施例及び比較例における印加電圧に対する発光輝度特性図



【図4】 比較例における電流密度に対する発光輝度特性図

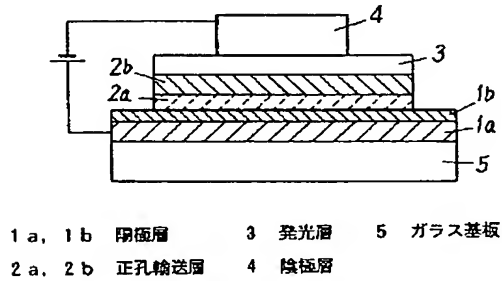
【図5】 従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図

【図6】 図5における従来の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーダイアグラム

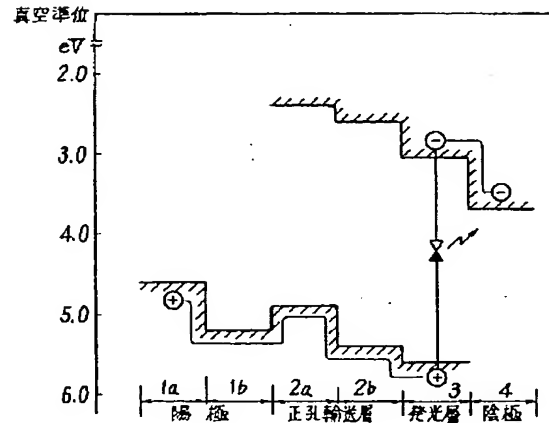
【符号の説明】

- 1, 1 a, 1 b 陽極層  
2, 2 a, 2 b 正孔輸送層  
3 発光層  
4 陰極層  
5 ガラス基板

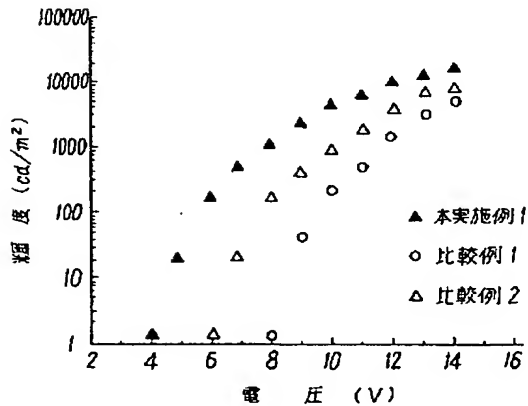
【図1】



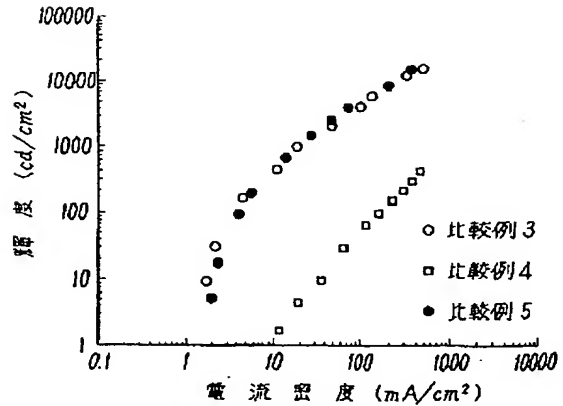
【図2】



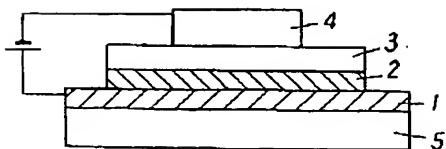
【図3】



【図4】



【図5】



(8)

【図6】

